

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Oktober 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/77200 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/38**,
C08F 299/06, C09D 175/04, C09J 175/04

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03933

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. April 2001 (06.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 17 653.4 8. April 2000 (08.04.2000) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): KAGERER, Hartmut [DE/DE]; Mergellstr. 19, 21073 Hamburg (DE). MORITZ, Hans-Ulrich [DE/DE]; Am Irmenhof 4, 21227 Bendesdorf (DE). RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfener Weg 44, 48153 Münster (DE). KRÜGER, Thomas [DE/DE]; Alter Hettstadter Weg 4d, 97249 Eisingen (DE). SCHWARTE, Stephan [DE/DE]; Kupfergraben 13, 48282 Ermsdetten (DE). LÖCKEN, Wilma [DE/DE]; Im Wienäckern 38, 45721 Haltern (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: GRAFT COPOLYMERS BASED ON POLYURETHANE, THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR USE

WO 01/77200 A1 (54) Bezeichnung: PFROPFMISCHPOLYMERISATE AUF POLYURETHANBASIS, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to graft copolymers based on polyurethane which can be produced by graft copolymerizing, in solution or in an aqueous dispersion, at least one hydrophobic or hydrophilic polyurethane, which comprises, with a statistical mean, at least one thiol group, with at least one olefinically unsaturated monomer. The invention also relates to the use of the graft copolymers for producing aqueous dispersions, coating materials, adhesives and sealants.

(57) Zusammenfassung: Pfropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis, herstellbar, indem man in Lösung oder in einer wässrigen Dispersion mindestens ein, im statistischen Mittel mindestens eine Thiolgruppe aufweisendes, hydrophobes oder hydrophiles Polyurethan mit mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer pfropfmischpolymerisiert, und die Verwendung der Pfropfmischpolymerisate zur Herstellung von wässrigen Dispersionen, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen und Dichtungsmassen.

Pfropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis, ihre Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pfropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Herstellung der neuen Pfropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung neue Dispersionen, die die neuen Pfropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis enthalten. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Pfropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis und ihrer Dispersionen zur Herstellung neuer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Herstellung von neuen Beschichtungen, Klebstoffen und Dichtungen auf und in grundierten und ungrundierten Substraten. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die grundierten und ungrundierten Substrate, die mit einer neuen Beschichtung beschichtet, einer neuen Klebschicht verklebt und/oder mit einer neuen Dichtung abgedichtet sind.

Pfropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis sind bekannt. Üblicherweise werden sie durch die Pfropfmischpolymerisation olefinisch ungesättigter Monomere in der wäßrigen Dispersion eines hydrophilen oder hydrophoben Polyurethans, das in der Polymerkette befindliche, terminale und/oder laterale, olefinisch ungesättigte Gruppen enthält. Gruppen dieser Art können

- über Maleinsäure oder Fumarsäure und/oder ihre Ester in die Polyurethankette,
- über Verbindungen mit zwei isocyanatreaktiven Gruppen und mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe oder über Verbindungen mit zwei Isocyanatgruppen und mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe lateral zur Polyurethankette,

- über Verbindungen mit einer isocyanatreaktiven Gruppe und mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe oder über Verbindungen mit einer Isocyanatgruppe und mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe terminal zur Polyurethankette oder

5

- über Anhydride alpha,beta-ungesättigter Carbonsäuren

eingebaut werden. Beispielhaft wird hierzu auf die Patentanmeldungen und Patentschriften DE 197 22 862 C 2, DE 196 45 761 A 1, EP 0 401 565 A 1, EP 0 522 420 A 1, EP 0 522 419 A 2, EP 0 755 946 A 1, EP 0 608 021 A 1, EP 0 708 788 A 1 oder EP 0 730 613 A 1 sowie die nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 199 53 446.2, DE 199 53 445.2 oder DE 199 53 203.6 verwiesen.

- 15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter der Eigenschaft hydrophil die konstitutionelle Eigenschaft eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe zu verstehen, in die wäßrige Phase einzudringen oder darin zu verbleiben. Demgemäß ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter der Eigenschaft hydrophob die konstitutionelle Eigenschaft eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe zu verstehen, sich gegenüber Wasser exophil zu verhalten, d. h., sie zeigen die Tendenz, in Wasser nicht einzudringen oder die wäßrige Phase zu verlassen. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Hydrophilie«, »Hydrophobie«, Seiten 294 und 295, mit verwiesen.

25

Die bekannten Pfropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis werden vor allem für die Herstellung von Wasserbasislacken verwendet. Die bekannten Wasserbasislacke dienen in erster Linie der Herstellung farb- und/oder effektgebender Basislackierungen in Mehrschichtlackierungen nach dem Naß-in-naß-Verfahren, wie sie beispielsweise in den vorstehend aufgeführten Patentschriften und Patentanmeldungen beschrieben werden.

30

Die Herstellung der bekannten Pfropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis kann indes Probleme bereiten.

- 5 So werden häufig laterale und/oder terminale Allylgruppen als Pfropfzentren eingebaut. Indes ist die Reaktivität der Allylgruppen vergleichsweise gering. Verwendet man statt dessen die reaktiveren Acrylat- oder Methacrylatgruppen, kann es zum Gelieren der Polyurethane noch vor oder während der Pfropfmischpolymerisation kommen.

10

- Nicht zuletzt kann sich in manchen Fällen der Gehalt der Polyurethane an olefinisch ungesättigten Gruppen als zu niedrig für eine vollständige Pfropfung erweisen, so daß ein großer Teil der aufzupfropfenden Monomere separate Homo- und/oder Copolymerisate neben dem Polyurethan bildet, die die
15 anwendungstechnischen Eigenschaften der Pfropfmischpolymerisate und der hiermit hergestellten Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen beeinträchtigen können. Dieser Nachteil ist nicht ohne weiteres durch eine Erhöhung des Doppelbindungsanteils in den zu pfropfenden Polyurethanen zu beheben, weil hierdurch andere wichtige anwendungstechnische Eigenschaften
20 der Polyurethane in Mitleidenschaft gezogen werden.

Polyurethane, die Thiolgruppen, insbesondere terminale Thiolgruppen, enthalten, sind bekannt.

- 25 Aus der Patentanmeldung DD 298 645 A5 sind Thiourethan-Prepolymeren mit α , ω -terminierten Mehrfachbindungen bekannt, die reaktiv gegenüber energiereicher Strahlung sowie ionischen oder radikalischen Additionsreaktionen sind. Sie werden verwendet als Klebstoffe, härtbare Schichten oder reaktive Verdüner, die polymerisationsfähigen Monomeren als Verdicker zugesetzt werden

30

Die deutsche Patentanmeldung DE 31 21 384 A1 betrifft Verfahren zur Herstellung von Oligourethanen mit terminalen Mercaptogruppen, die als Bindemittel für oxidativ härtbare Beschichtungs- und Dichtungsmassen oder als Zusatzmittel für Epoxidharze verwendet werden.

5

Aus der Patentanmeldung EP 0 465 070 B1 ist die Herstellung von Propfcopolymeren durch aufpropfen von ungesättigten Monomeren auf Thio- und Hydroxy-funktionale Polyurethane bekannt. Diese Reaktionsprodukte werden verwendet als Bindemittel in Dispersionen für magnetische Aufzeichnungsmittel.

10

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 40 17 940 A 1 sind alpha, omega-difunktionelle Präpolymere bekannt, die endständige Thiolgruppen und in der Kette Thiocarbamatgruppen enthalten. Sie werden durch die Umsetzung von Dithiolen mit Diisocyanaten hergestellt. Sie können der Herstellung von Linearpolymeren, Netzwerken, Gießharzen, Kompositen, Laminaten, Klebstoffen, Beschichtungen, Lacken sowie als Ausgangsprodukte zur Herstellung thermoplastischer hochmolekularer Materialien dienen. Einzelheiten betreffend diese Verwendungszwecke werden indes nicht angegeben.

20

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 35 08 428 A 1 sind Oligourethane mit terminalen Thiolgruppen bekannt. Sie werden hergestellt durch die Umsetzung von Polyisocyanaten mit einem Überschuß an Polyolen und Mercaptoalkanolen. Sie werden als Bindemittel für oxidativ härtbare Beschichtungsstoffe und Dichtungsmassen, als Zusatzstoffe für Epoxidharze oder als Vernetzungsmittel für olefinisch ungesättigte Verbindungen enthaltende Kunststoffe oder Kunststoffvorprodukte verwendet.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 21 21 478 A 1 ist ein Verfahren zum Vernetzen von Polymerisaten, die Thiolgruppen enthalten, bekannt. Als

30

Vernetzungsmittel werden Nitril-N-oxide oder deren Vorstufen wie Poly(hydroxamoylhalogenide) verwendet.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 34 07 031 A 1 ist ein Verfahren zur
5 Herstellung von chemisch härtbaren oder mit Wasser vulkanisierbaren
Klebstoffen, Beschichtungsstoffen, Dichtungsmassen und Gießmassen auf der
Basis von Polyurethanen bekannt. Bei diesem Verfahren werden freie
Isocyanatgruppen enthaltende Präpolymere mit Thiolgruppen enthaltenden
Präpolymeren umgesetzt, die durch die Umsetzung der freien Isocyanatgruppen
10 enthaltenden Präpolymeren mit Mercaptoalkanolen erhältlich sind.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 20 28 892 A 1 ist eine härtbare
Zusammensetzung bekannt, die einen Bestandteil mit mehreren olefinisch oder
acetylenisch ungesättigten Bindungen und ein Polythiol als Vernetzungsmittel
15 enthält. Die Reaktion zwischen diesen Bestandteilen kann durch alpha-
Hydroxycarbonsäuren beschleunigt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Pfropfmischpolymerisate auf
Polyurethanbasis bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht
20 mehr aufweisen, sondern die sich in einfacher Weise gezielt aus leicht
zugänglichen hydrophilen und hydrophoben Polyurethanen als Pfropfgrundlage in
hohen Pfropfausbeuten herstellen lassen, ohne daß dabei ein Teil der
aufzupfropfenden olefinisch ungesättigten Monomere störende Mengen an
separaten Homo- und/oder Copolymerisaten neben dem Polyurethan bildet. Die
25 neuen Pfropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis sollen sich für die
Herstellung von wäßrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und
Dichtungsmassen eignen, welche auf grundierten und ungrundierten Substraten
Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen liefern, die zumindest das
Eigenschaftsprofil der bisher bekannten Beschichtungen, Klebschichten und
30 Dichtungen aufweisen, wenn nicht gar übertreffen.

Demgemäß wurde das neue Pffropfmischpolymerisat auf Polyurethanbasis gefunden, das herstellbar ist, indem man in einer Lösung oder in einer wäßrigen Dispersion mindestens ein, im statistischen Mittel mindestens eine Thiolgruppe aufweisendes, hydrophobes oder hydrophiles Polyurethan mit mindestens einem
5 olefinisch undgesättigten Monomer pffropfmischpolymerisiert.

Im folgenden wird das neue Pffropfmischpolymerisat auf Polyurethanbasis als „erfindungsgemäßes Pffropfmischpolymerisat“ bezeichnet.

10 Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung eines Pffropfmischpolymerisats auf Polyurethanbasis durch Pffropfmischpolymerisation mindestens eines hydrophilen oder hydrophoben Polyurethans mit mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer gefunden, das im folgenden als erfindungsgemäßes Verfahren bezeichnet wird.

15

Außerdem wurde die neue wäßrige Dispersion des erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisats gefunden, die im folgenden als „erfindungsgemäße Dispersion“ bezeichnet wird.

20 Desweiteren wurden die neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen auf Basis des erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisats oder der erfindungsgemäßen Dispersion gefunden, die im folgenden als „erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen“ bezeichnet werden.

25

Ferner wurden die neuen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen auf grundierten und ungrundierten Substraten gefunden, die im folgenden als „erfindungsgemäße Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen“ bezeichnet werden.

30

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände ergeben sich aus der Beschreibung.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend, daß die komplexe Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt mit Hilfe der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate in eleganter Weise gelöst werden konnte. Noch mehr überraschte, daß für das erfindungsgemäße Verfahren keine besonderen neuen apparativen oder verfahrenstechnischen Maßnahmen notwendig werden, sondern daß die vom Stand der Technik her bekannten Verfahrensmaßnahmen und Vorrichtungen angewandt werden können. Hierbei ist hervorzuheben, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht die verfahrenstechnischen und sicherheitstechnischen Probleme auftreten, die mit der Verwendung olefinisch ungesättigter Polyurethane verbunden sind, wie etwa das Gelieren des Ansatzes. Noch mehr überraschte die außerordentlich breite Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate und der erfindungsgemäßen Dispersionen.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisats geht aus von mindestens einem, vorzugsweise einem hydrophilen oder hydrophoben Polyurethan, das im statistischen Mittel mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, terminale und/oder laterale, insbesondere aber terminale, Thiolgruppe(n) oder Mercaptogruppe(n) im Molekül enthält. Dies bedeutet, daß das Polyurethan im statistischen Mittel eine nicht ganzzahlige Anzahl, beispielsweise 1,2, 1,5, 1,8, 2,1, 2,5, 3,2, 3,5 oder 3,8 oder im statistischen Mittel eine ganzzahlige Anzahl, beispielsweise 1, 2, 3 oder 4 Thiolgruppen im Molekül enthält. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens zwei Thiolgruppen aufweist. Bevorzugt sind nicht mehr als fünf, besonders bevorzugt nicht mehr als vier und insbesondere nicht mehr als drei Thiolgruppen vorhanden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden thiolgruppenhaltigen Polyurethane sind linear, sternförmig verzweigt oder kammförmig, insbesondere aber linear,

aufgebaut. Außer den erfindungswesentlichen Thiolgruppen können sie weitere funktionelle Gruppe enthalten.

So können sowohl die hydrophilen als auch die hydrophoben Polyurethane
5 reaktive funktionelle Gruppen enthalten, durch die die resultierenden
erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate thermisch selbstvernetzend oder
fremdvernetzend werden. Voraussetzung ist indes, daß diese reaktiven
funktionellen Gruppen nicht die Pfropfmischpolymerisation stören bzw.
inhibieren.

10

Die hydrophilen Polyurethane enthalten im allgemeinen entweder

(f1) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder
Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder
15 kationische Gruppen, insbesondere tertiäre Sulfoniumgruppen,

oder

(f2) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen
20 überführt werden können, und/oder anionische Gruppen, insbesondere
Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen,

und/oder

25 (f3) nichtionische hydrophile Gruppen, insbesondere Poly(alkylenether)-
Gruppen,

die die Dispergierbarkeit der Polyurethane und der erfindungsgemäßen
Pfropfmischpolymerisate in Wasser fördern.

30

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (f1), die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshynggruppen, insbesondere tertiäre
5 Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen (f1) sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise
10 quaternäre Ammoniumgruppen oder tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere aber tertiäre Sulfoniumgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (f2), die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind
15 Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen (f2) sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere
20 Carboxylatgruppen.

Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für in Kationen umwandelbare funktionelle Gruppen (f1) sind anorganische und organische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure,
25 Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure.

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen (f2) sind Ammoniak oder Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin,
30 Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, 2-Aminomethylpropanol, Dimethylisopropylamin, Dimethylisopropanolamin oder

Triethanolamin. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel Dimethylethanolamin und/oder Triethylamin eingesetzt.

Vorteilhafterweise weist das thiolgruppenthaltige Polyurethan je nach Art der
5 Stabilisierung eine Säurezahl oder Aminzahl von 10 bis 250 mg KOH/g (ionische Stabilisierung oder nichtionische plus ionische Stabilisierung) oder von 0 bis 10 mg KOH/g (nichtionische Stabilisierung), eine OH-Zahl von 30 bis 350 mg KOH/g und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.500 bis 55.000 Dalton auf.

10

Die thiolgruppenhaltigen Polyurethane können nach beliebigen üblichen und bekannten Methoden der Polyurethanchemie hergestellt werden. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, sie durch die Umsetzung eines Polyurethanpräpolymeren mit mindestens einer, vorzugsweise mindestens zwei
15 und insbesondere zwei freien Isocyanatgruppen im Molekül mit mindestens einem Polythiol und/oder mindestens einer Verbindung mit mindestens einer Thiolgruppe und mindestens einer Hydroxylgruppe herzustellen.

Bei den Polyurethanpräpolymeren handelt es sich um lineare, sternförmig
20 verzweigte oder kammförmige Polymere oder Oligomere. Vorzugsweise werden lineare Polyurethanpräpolymere eingesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden hier und im folgenden unter Oligomeren Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 Monomereinheiten in
25 ihrem Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polymeren Harze verstanden, die mindestens 10 Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

30

Die Polythiole enthalten mindestens zwei Thiolgruppen. Es können indes auch Polythiole mit drei oder vier Thiolgruppen wie Pentaerythrit-tetrakis(beta-mercaptopropionat) angewandt werden. Allerdings ist dann darauf zu achten, daß die betreffende Reaktionsmischung nicht geliert. Vorzugweise werden Dithiole
5 angewandt. Beispiele geeigneter Dithiole werden in der deutschen Patentanmeldung DE 40 17 940 A 1, Seite 3, Zeilen 13 bis 34, beschrieben.

Erfindungsgemäß sind die Verbindungen mit mindestens einer Thiolgruppe und mindestens einer Hydroxylgruppe im Molekül bevorzugt. Vorzugsweise werden
10 Verbindungen mit einer Thiolgruppe und zwei Hydroxylgruppen, insbesondere 2,2-Dimethylol-ethanthiol oder 2,2-Dimethylolpropanthiol, die auch die Einführung lateraler Thiolgruppen in die Polyurethane gestatten, verwendet. Bevorzugt werden Verbindungen mit einer Thiolgruppe und einer Hydroxylgruppe, insbesondere Mercaptoethanol oder Mercaptopropanol,
15 verwendet, durch die terminale Thiolgruppen eingeführt werden.

Die Umsetzung der Polyurethanpräpolymeren mit den Thiolgruppen enthaltenden Verbindungen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Chemie organischer Polysiocyanate,
20 wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 34 07 031 A 1 oder DE 40 17 940 A 1 beschrieben werden. Üblicherweise wird die Umsetzung so lange geführt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind.

Das Polyurethanpräpolymer ist linear, sternförmig verzweigt oder kammartig,
25 insbesondere aber linear, aufgebaut. Hierbei enthält das lineare Polyurethanpräpolymer vorzugsweise zwei freie Isocyanatgruppen, insbesondere zwei endständige freie Isocyanatgruppen. Die verzweigten oder kammartig aufgebauten Polyurethanpräpolymere enthalten vorzugsweise mindestens zwei, insbesondere mehr als zwei, freie Isocyanatgruppen, wobei endständige freie
30 Isocyanatgruppen bevorzugt sind.

Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethanpräpolymere keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise wie in den Patentschriften EP 0 089 497 B 1 oder EP 0 228 003 B 1 beschrieben, durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats, insbesondere eines Diisocyanats, mit mindestens einem Polyol, insbesondere einem Diol, wobei die Isocyanatkomponente im molaren Überschuß angewandt wird, so daß endständige freie Isocyanatgruppen resultieren.

Vorzugsweise werden für die Herstellung der Polyurethanpräpolymere Diisocyanate sowie gegebenenfalls in untergeordneten Mengen Polyisocyanate zur Einführung von Verzweigungen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyurethanpräpolymere bei ihrer Herstellung bewirken. Letzteres kann auch noch durch die Mitverwendung geringer Mengen an Monoisocyanaten verhindert werden.

Beispiele für geeignete Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptanmethyliendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und

WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentschriften DE 44 14 032 A 1, GB 1 220 717 A 1, DE-A-16 18 795 oder DE 17 93 785 A 1 beschrieben wird; Tolylendiisocyanat, Xylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die Isocyanurate der vorstehend beschriebenen Diisocyanate.

Beispiele gut geeigneter Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Stearylisocyanat, Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC).

Beispiele geeigneter Polyole sind gesättigte oder olefinisch ungesättigte Polyesterpolyole, welche durch Umsetzung von

- gegebenenfalls sulfonierten gesättigten und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren, sowie

- gesättigten und/oder ungesättigten Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,

hergestellt werden.

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.

5 Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, oder Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, von denen Isophthalsäure vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

10

Beispiele für geeignete acyclische aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure oder Dodecandicarbonsäure oder Maleinsäure, Fumarsäure
15 oder Itaconsäure, von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dimerfettsäuren und Maleinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische ungesättigte
20 Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricyclodecandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydro
25 phthalsäure. Diese Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

Weitere Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind polymere Fettsäuren, insbesondere solche mit einem Dimerengehalt von mehr als 90 Gew.-%, die auch
30 als Dimerfettsäuren bezeichnet werden.

Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4-C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

5

Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure oder Fettsäuren natürlich vorkommender Öle sowie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder

10 Crotonsäure. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

Beispiele geeigneter Polyole sind Diole und Triole, insbesondere Diole. Üblicherweise werden Triole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole einzuführen. Im Rahmen

15 der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyesterpolyole bei ihrer Herstellung bewirken.

Beispiele geeigneter Diole sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder

20 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, die stellungsisomeren Diethyloctandiole, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3,

25 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpro-pandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3, 2-Cyclohexyl-2-methylpropandiol-1,3, 2,5-Dimethyl-hexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4,

30 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol oder 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol.

Von diesen Diolen sind 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol besonders vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

- 5 Die vorstehend genannten Diole können auch als Diole direkt für die Herstellung der Polyurethanpräpolymere (B1) eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

10

Die vorstehend genannten Triole können auch als Triole direkt für die Herstellung der Polyurethanpräpolymere eingesetzt werden (vgl. die Patentschrift EP 0 339 433 A 1).

- 15 Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen von Monoolen mit verwendet werden. Beispiele geeigneter Monoole sind Alkohole oder Phenole wie Ethanol, Propanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohole, Hexanole, Fettalkohole, Phenol oder Allylalkohol.

- 20 Die Herstellung der Polyesterpolyole kann in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt werden. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

25

- Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von entzündigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $-(\text{CO}-(\text{CHR})_m-\text{CH}_2\text{O})-$ aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die
- 30

gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

- 5 Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte epsilon-Caprolacton, bei dem m den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere
- 10 Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise epsilon-Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.
- 15 Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyetherpolyole, insbesondere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, insbesondere von 400 bis 3.000. Gut geeignete Polyetherdiole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel $H-(O-(CHR^1)_o)_pOH$, wobei der Substituent $R^1 =$ Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der
- 20 Index $o = 2$ bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index $p = 2$ bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt.
- 25 Durch die Polyetherdiole können die nichtionischen hydrophilen funktionellen Gruppen (a3) oder ein Teil hiervon in die Hauptkette(n) der Polyurethanpräpolymeren eingeführt werden.

Für die Herstellung der Polyurethanpräpolymeren können noch weitere

30 Ausgangsverbindungen verwendet werden, um das Eigenschaftsprofil der

thiolgruppenhaltigen Polyurethane und der erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisate in vorteilhafter Weise zu variieren.

Sollen die erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisate selbstvernetzende
5 Eigenschaften aufweisen, kann mindestens eine Verbindung mit mindestens einer
blockierten Isocyanatgruppe und mindestens zwei isocyanatreaktiven
funktionellen Gruppen verwendet werden. Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver
Gruppen sind -SH, -NH₂, >NH, -OH, -O-(CO)-NH-(CO)-NH₂ oder -O-(CO)-NH₂,
von denen die primären und sekundären Aminogruppen und die Hydroxylgruppe
10 von Vorteil und die Hydroxylgruppen von besonderem Vorteil sind. Beispiele
geeigneter Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US 4,444,954 A 1
bekannten Blockierungsmittel, von denen die Oxime und Ketoxime xiii),
insbesondere die Ketoxime xiii), speziell Methylethylketoxim, besondere Vorteile
bieten und deshalb besonders bevorzugt verwendet werden. Die blockierten
15 Isocyanatgruppen können aber auch aus der Umsetzung der freien
Isocyanatgruppen des Polyurethanpräpolymeren mit den Blockierungsmitteln
resultieren.

Zur Einführung olefinisch ungesättigter Gruppen – sofern verwendet – kann
20 mindestens eine Verbindung mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe
und mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen verwendet
werden. Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind die
vorstehend beschriebenen. Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Gruppen
und Verbindungen zu ihrer Einführung werden in den Patentanmeldungen und
25 Patentschriften DE 197 22 862 C 2, DE 196 45 761 A 1, EP 0 401 565 A 1, EP 0
522 420 A 1, EP 0 522 419 A 2, EP 0 755 946 A 1, EP 0 608 021 A 1, EP 0 708
788 A 1 oder EP 0 730 613 A 1 sowie in den nicht vorveröffentlichten deutschen
Patentanmeldungen DE 199 53 446.2, DE 199 53 445.2 oder DE 199 53 203.6
beschrieben. Alternativ können die olefinisch ungesättigten Gruppen auch über
30 die vorstehend beschriebenen Verbindungen mit mindestens einer olefinisch
ungesättigten Gruppe und einer Isocyanatgruppe eingeführt werden.

Für die Herstellung der hydrophilen thiolgruppenhaltigen Polyurethane werden in die Polyurethanpräpolymere des weiteren Verbindungen mit mindestens einer hydrophilen funktionellen Gruppe und mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe eingebaut.

Die Einführung von hydrophilen funktionellen (potentiell) kationischen Gruppen (f1) in die Polyurethanpräpolymere erfolgt über den Einbau von Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere zwei, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Kationenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Aminzahl berechnet werden.

Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind die vorstehend beschriebenen, insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, von denen die Hydroxylgruppen bevorzugt verwendet werden.

Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind 2,2-Dimethylolethyl- oder -propylamin, die mit einem Keton blockiert sind, wobei die resultierende Ketoximgruppe vor der Bildung der kationischen Gruppe (f1) wieder hydrolysiert wird, oder N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl- oder N-Methyl-N-ethyl-2,2-dimethylolethyl- oder -propylamin.

Die Einführung von hydrophilen funktionellen (potentiell) anionischen Gruppen (f2) in die Polyurethanpräpolymere erfolgt über den Einbau von Verbindungen, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Säurezahl berechnet werden.

Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind solche, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen, sowie

primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Demnach können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am α -ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens
5 eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben 2 bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter Alkansäuren sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die α , α -Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel R^2 -
10 $C(CH_2OH)_2COOH$, wobei R^2 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele besonders gut geeigneter Alkansäuren sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige
15 Verbindungen sind beispielsweise ###,###-Diaminoveriersäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diaminodiphenylethersulfonsäure.

Hydrophile funktionelle nichtionische Poly(oxyalkylen)gruppen (f3) können als
20 laterale oder endständige Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Hierfür können neben den vorstehend beschriebenen Polyetherdiolen beispielsweise Alkoxypoly(oxyalkylen)alkohole mit der allgemeinen Formel $R^3O-(-CH_2-CHR^4-O-)_rH$ in der R^3 für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R^4 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen
25 und der Index r für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht, eingesetzt werden. (vgl. die Patentanmeldungen EP 0 354 261 A 1 oder EP 0 424 705 A 2).

Die Auswahl der hydrophilen funktionellen Gruppen (f1) oder (f2) ist so zu treffen, daß keine störenden Reaktionen, wie etwa Salzbildung oder Vernetzung
30 mit den funktionellen Gruppen, die gegebenenfalls in den übrigen

Ausgangsverbindungen und/oder Bestandteilen der thiolgruppenhaltigen Polyurethane oder der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate, Dispersionen, Beschichtungsstoffe, Dichtungsmassen oder Klebstoffe vorliegen, möglich sind. Der Fachmann kann daher die Auswahl in einfacher Weise anhand
5 seines Fachwissens treffen.

Von diesen hydrophilen funktionellen (potentiell) ionischen Gruppen (f1) und (f2) und den hydrophilen funktionellen nichtionischen Gruppen (f3) sind die (potentiell) anionischen Gruppen (f2) vorteilhaft und werden deshalb besonders
10 bevorzugt verwendet.

Die Herstellung der Polyurethanpräpolymere aus den vorstehend beschriebenen Ausgangsverbindungen weist gleichfalls keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in Masse oder in einem inerten organischen Medium, vorzugsweise in einem inerten organischen Medium, wobei polare organische
15 Lösemittel, insbesondere wassermischbare Lösemittel wie Ketone, Ester, Ether, cyclische Amide oder Sulfoxide, bevorzugt angewandt werden. Hierbei kann die Umsetzung in mehreren Stufen oder in einer Stufe erfolgen. Wesentlich ist, daß die Umsetzung so lange erfolgt, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen
20 konstant ist.

Die thiolgruppenhaltigen Polyurethane dienen der Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate.

25 Zu diesen Zweck werden die thiolgruppenhaltigen Polyurethane in organischer Lösung oder in einer Dispersion mit mindestens einem Monomeren (a) gepfropft.

Wird die Pfropfung in organischer Lösung durchgeführt hat dies den Vorteil, daß sich dieser Verfahrensschritt unmittelbar nach der Herstellung des
30 thiolgruppenhaltigen Polyurethans, d.h. ohne einen dazwischengeschalteten Dispergierschritt, durchgeführt werden kann. Dies erleichtert u. U. die Isolierung

der erfindungsgemäßen Pfpfropfmischpolymerisate für besondere Verwendungszwecke. Hierbei können die üblichen und bekannten Methoden der Lösungspolymerisation angewandt werden.

- 5 Erfindungsgemäß ist es von Vorteil die thiolgruppenhaltigen Polyurethane in Dispersion in einem wäßrigen Medium umzusetzen, insbesondere dann, wenn die resultierenden erfindungsgemäßen Pfpfropfmischpolymerisate der Herstellung wäßriger Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen dienen.
- 10 Das wäßrige Medium enthält im wesentlichen Wasser. Hierbei kann das wäßrige Medium in untergeordneten Mengen organische Lösemittel, Neutralisationsmittel, Vernetzungsmittel und/oder lackübliche Additive und/oder sonstige gelöste feste, flüssige oder gasförmige organische und/oder anorganische, nieder- und/oder hochmolekulare Stoffe enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist
- 15 unter dem Begriff „untergeordnete Menge“ eine Menge zu verstehen, welche den wäßrigen Charakter des wäßrigen Mediums nicht aufhebt. Bei dem wäßrigen Medium kann es sich aber auch um reines Wasser handeln.

- Zum Zweck der Dispergierung werden die hydrophilen thiolgruppenhaltigen
- 20 Polyurethane, die die vorstehend beschriebenen (potentiell) ionischen hydrophilen funktionellen Gruppen (f1) oder (f2) enthalten, mit mindestens einem der vorstehend beschriebenen Neutralisationsmittel neutralisiert und hiernach dispergiert. Bei den hydrophilen thiolgruppenhaltigen Polyurethanen, die nur die nichtionischen hydrophilen funktionellen Gruppen (f3) enthalten, erübrigt sich die
- 25 Anwendung von Neutralisationsmitteln.

- Auch die hydrophoben thiolgruppenhaltigen Polyurethane können in einem wäßrigen Medium dispergiert werden. Vorteilhafterweise wird dies in einem starken Scherfeld durchgeführt. Methodisch gesehen weist dieses Verfahren keine
- 30 Besonderheiten auf, sondern kann beispielsweise nach den in der europäischen

Patentanmeldung EP 0 401 565 A 1 beschriebenen Microfluidizer-Dispergierv Verfahren erfolgen.

Beispiele für Monomere (a), die für die Herstellung der erfindungsgemäßen
5 Pfpfpmischpolymerisate geeignet sind, sind:

Monomere (a1):

Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol
10 ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Ethacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -
15 methacrylat, -ethacrylat oder -crotonat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat oder -monocrotonat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte
20 Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether. Diese höherfunktionellen Monomeren (a1) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren
25 solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen, es sei denn, die erfindungsgemäßen Pfpfpmischpolymerisate sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen.

30 **Monomere (a2):**

(Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat, -methacrylat, -crotonat oder -ethacrylat; cycloaliphatische
5 (Meth)acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, -crotonat oder -ethacrylat; (Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und
10 Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäurealkyl- oder
15 -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat sowie die analogen Ethacrylate
20 oder Crotonate; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a2) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen, es sei denn, die erfindungsgemäßen Pfröpfmischpolymerisate sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen
25 vorliegen.

Monomere (a3):

Mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende ethylenisch ungesättigte Monomere oder ein Gemisch aus solchen
30 Monomeren. Als Komponente (a3) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch

ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente (a3) verwendet
5 werden. Als Monomere (a3) kommen desweiteren Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester sowie Vinylbenzoesäure (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere) oder Vinylbenzolsulfonsäure (alle Isomere). in Betracht.

10

Monomere (a4):

Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser
15 mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser
20 entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentriemer, Propylentetramer und Diisobutylene. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt.
25 Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am

Monomere (a5)

30 Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18

C-Atomen je Molekül. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder
5 Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Erfindend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen.

10 **Monomere (a6):**

Im wesentlichen säuregruppenfreie ethylenisch ungesättigte Monomere wie

- Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cyclopentadien
15 und/oder Dicyclopentadien;
- (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl-, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-
20 (meth)acrylsäureamid und/oder N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-(meth)acrylsäureamid, die insbesondere dann eingesetzt werden, wenn die erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate selbstvernetzende Eigenschaften haben sollen;
- 25 - Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
- 30 - Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat;

- N,N-Di(methoxymethyl)aminoethylacrylat oder -methacrylat oder N,N-Di(butoxymethyl)aminopropylacrylat oder -methacrylat;
- 5 - Acryloyloxy- oder Methacryloyloxyethyl-, propyl- oder butylcarbammat oder -allophanat; weitere Beispiele geeigneter Monomere, welche Carbamatgruppen enthalten, werden in den Patentschriften US 3,479,328 A 1, US 3,674,838 A 1, US 4,126,747 A 1, US 4,279,833 A 1 oder US 4,340,497 A 1 beschrieben;
- 10 - vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, Arylstyrole, insbesondere Diphenylethylen, und/oder Vinyltoluol;
- 15 - Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;
- Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, 20 Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylester der Versatic®-Säuren, die unter dem Markennamen VeoVa® von der Firma Deutsche Shell Chemie vertrieben werden (ergänzend wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598 sowie Seiten 605 und 606, verwiesen) und/oder der 25 Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder
- Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders 30 bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte

Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE 38 07 571 A 1 auf den Seiten 5 bis 7, der DE 37 06 095 A 1 in den Spalten 3 bis 7, der EP 0 358 153 B 1 auf den Seiten 3 bis 6, in der US 4,754,014 A 1 in den Spalten 5 bis 9, in der DE 44 21 823 A 1 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.

10

Aus diesen vorstehend beispielhaft beschriebenen geeigneten Monomeren (a) kann der Fachmann die für den jeweiligen Verwendungszweck besonders gut geeigneten Monomeren (a) anhand ihrer bekannten physikalisch chemischen Eigenschaften und Reaktivitäten leicht auswählen. Beispielsweise kann er Monomere (a1), (a3) und/oder (a6) auswählen, durch die reaktive funktionelle Gruppen, die für die thermische Vernetzung notwendig sind, eingeführt werden. Gegebenenfalls kann er zu diesem Zwecke einige wenige orientierende Vorversuche durchführen. Insbesondere wird er hierbei darauf achten, daß die Monomeren (a) keine funktionellen Gruppen, insbesondere (potentiell) ionische funktionelle Gruppen, enthalten, die mit den (potentiell) ionischen funktionellen Gruppen in den hydrophilen thiolgruppenhaltigen Polyurethanen unerwünschte Wechselwirkungen und/oder chemische Reaktionen eingehen.

Sollen die erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen, werden höherfunktionelle Monomere (a), insbesondere die vorstehend beschriebenen höherfunktionellen Monomeren (a1) und/oder (a2), in Mengen angewandt, die zu einer gezielten Vernetzung der aufgepfropften (Co)Polymerisate führen.

Erfindungsgemäß resultieren besondere Vorteile, wenn die Monomeren (a) so ausgewählt werden, daß das Eigenschaftsprofil der aufgepfropften

(Co)Polymerisate im wesentlichen von den vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatmonomeren (a) bestimmt wird, wobei die anderen Monomeren (a) dieses Eigenschaftsprofil in vorteilhafter Weise breit variieren.

- 5 Erfindungsgemäß resultieren ganz besondere Vorteile, wenn Gemische der Monomeren (a1), (a2) und (a6) sowie gegebenenfalls (a3) verwendet werden.

Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den
10 üblichen und bekannten Methoden der radikalischen Lösungspolymerisation oder Emulsionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators, so wie sie beispielsweise in den Patentanmeldungen und Patentschriften DE 197 22 862 C 2, DE 196 45 761 A 1, EP 0 401 565 A 1, EP 0 522 420 A 1, EP 0 522 419 A 2, EP 0 755 946 A 1, EP 0 608 021 A 1, EP 0
15 708 788 A 1 oder EP 0 730 613 A 1 sowie in den nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 199 53 446.2, DE 199 53 445.2 oder DE 199 53 203.6 beschrieben werden.

Bei der Emulsionspolymerisation können die Monomeren (a) auch mit Hilfe eines
20 Teils einer thiolgruppenhaltigen Polyurethandispersion und Wasser in eine Präemulsion gebracht werden, die dann langsam einer Vorlage zudosiert wird, worin die eigentliche Emulsionspolymerisation abläuft.

Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende
25 Initiatoren wie Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumyl-peroxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsperoxodisulfat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-
30 spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Bevorzugt werden

wasserunlösliche Initiatoren verwendet. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren (a), eingesetzt.

- 5 In den Lösungen oder den wäßrigen Emulsionen werden dann die Monomeren (a) mit Hilfe der vorstehend genannten radikalbildenden Initiatoren bei Temperaturen von 0 bis 95°C, vorzugsweise 40 bis 95 °C, und bei Verwendung von Redoxsystemen bei Temperaturen von 30 bis 70 °C polymerisiert. Bei Arbeiten unter Überdruck kann die Emulsionspolymerisation auch bei
10 Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt werden. Gleiches gilt für die Lösungspolymerisation, wenn höhersiedende organische Lösemittel und/oder Überdruck angewandt wird.

- Es ist bevorzugt, daß mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis
15 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde, nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung
20 der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1 bis 1,5 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. „Im wesentlichen vollständig umgesetzt“ soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß
25 ein geringer Restmonomerengehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

- Als Reaktoren für die Pfropfmischpolymerisation kommen die üblichen und
30 bekannten Rührkessel, Rührkesselskaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 1 071 241 B

1, den Patentanmeldungen EP 0 498 583 A 1 oder DE 198 28 742 A 1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

5 Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die thiolgruppen Polyurethane und die Monomeren (a) so auszuwählen, daß das aufgepfropften (Co)Polymerisat und/oder das gepfropfte hydrophile Polyurethan, insbesondere aber das gepfropfte hydrophile Polyurethan, hydrophile funktionelle Gruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen und/oder Carboxylatgruppen, enthalten.

10

In den erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisaten kann das Mengenverhältnis von Pfropfgrundlage oder Kern zu Pfropfhülle oder Schale außerordentlich breit variieren, was ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate ist.

15

Bei der erfindungsgemäß bevorzugten Verwendung (potentiell) anionischer hydrophiler funktioneller Gruppen (f2), insbesondere von Carbonsäuregruppen, resultieren weitere besondere Vorteile, da in den erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisaten das Verhältnis von Säurezahl der Schale zu Säurezahl

20 des Kerns ebenfalls breit variiert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate können aus den Lösungen oder den Dispersionen, in denen sie anfallen, isoliert und den unterschiedlichsten Verwendungszwecken, insbesondere in lösemittelhaltigen, wasser- und
25 lösemittelfreien pulverförmigen festen oder wasser- und lösemittelfreien flüssigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen, zugeführt werden. Insbesondere eignen sie sich zu Herstellung von pigmentierten oder nicht pigmentierten, konventionellen oder wäßrigen Lacken, Pulverlacken, Pulverslurry-Lacken oder 100%-Systemen.

30

Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, die erfindungsgemäßen Dispersionen, die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise entweder als Primärdispersionen oder als Sekundärdispersionen durch Dispergieren der Lösungen der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate in Wasser anfallen, als solche für
5 die Herstellung von erfindungsgemäßen wäßrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen oder als wäßrige Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen zu verwenden. In der Verwendung als Beschichtungsstoffe zeigen sie hervorragende Filmbildungseigenschaften.

10 Hierbei können die erfindungsgemäßen wäßrigen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „physikalische
15 Härtung“ die Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff, einem Klebstoff oder einer Dichtungsmasse durch Verfilmung durch Lösemittelabgabe aus dem Beschichtungsstoff, dem Klebstoff oder der Dichtungsmasse, wobei die Verknüpfung innerhalb der Beschichtung über Schlaufenbildung der Polymermoleküle der Bindemittel (zu dem Begriff vgl. Römpp Lexikon Lacke
20 und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Bindemittel«, Seiten 73 und 74) erfolgt. Oder aber die Verfilmung erfolgt über die Koaleszenz von Bindemittelteilchen (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 und 275). Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel
25 notwendig. Gegebenenfalls kann die physikalische Härtung durch Luftsauerstoff, Hitze oder durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung unterstützt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff „selbstvernetzend“ die Eigenschaft eines Bindemittels mit sich selbst Vernetzungsreaktionen
30 einzugehen. Voraussetzung hierfür ist, daß in den Bindemitteln bereits beide Arten von komplementären reaktiven funktionellen Gruppen enthaltend sind, die

für eine Vernetzung notwendig sind. Als fremdvernetzend werden dagegen solche Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen bezeichnet, worin die eine Art der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in dem Bindemittel, und die andere Art in einem Härter oder Vernetzungsmittel vorliegen. Ergänzend
5 wird hierzu auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 bis 276, insbesondere Seite 275, unten, verwiesen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung
10 elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen. Werden die thermische und die Härtung mit aktinischer Strahlung gemeinsam angewandt, spricht man auch von „Dual Cure“ und „Dual-Cure-Beschichtungsstoff“, „Dual-
15 Cure-Klebstoff“ oder „Dual-Cure-Dichtungsmasse“.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Klebstoffe können außer den erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisaten weitere geeignete übliche und bekannte Bestandteile in wirksamen Mengen enthalten. Beispiele geeigneter
20 Bestandteile sind die nachstehend beschriebenen Vernetzungsmittel und Additive, soweit sie für die Herstellung von Klebstoffen in Betracht kommen.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dichtungsmassen können ebenfalls außer den erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisaten weitere geeignete übliche und
25 bekannte Bestandteile in wirksamen Mengen enthalten. Beispiele geeigneter Bestandteile sind ebenfalls die nachstehend beschriebenen Vernetzungsmittel und Additive, soweit sie für die Herstellung von Dichtungsmassen in Betracht kommen.

30 Die erfindungsgemäßen Primärdispersionen und Sekundärdispersionen der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate sind vor allem für die Herstellung

wäßriger Beschichtungsstoffe, insbesondere wäßriger Lacke, geeignet. Beispiele für erfindungsgemäße wäßrige Lacke sind Füller, Unidecklacke, Wasserbasislacke und Klarlacke. Ganz besondere Vorteile entfalten die erfindungsgemäßen Primärdispersionen und Sekundärdispersionen, wenn sie zur Herstellung der

5 Wasserbasislacke verwendet werden.

In den Wasserbasislacken sind die erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisate vorteilhafterweise in einer Menge von 1,0 bis 50, bevorzugt 2,0 bis 40, besonders bevorzugt 3,0 bis 35, ganz besonders bevorzugt 4,0 bis 30 und insbesondere 5,0

10 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Wasserbasislacks, enthalten.

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks ist mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment. Die Pigmente können aus

15 anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen. Der erfindungsgemäße Wasserbasislack gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle Einsatzbreite und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen und optischer Effekte. Beispiele geeigneter Pigmente gehen aus Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998,

20 Seiten 176, »Effektpigmente«; Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«; Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«; Seiten 451 bis 453, »Pigmente« bis »Pigmentsvolumenkonzentration«; Seite 563, »Thioindigo-Pigmente«; und Seite 567, »Titandioxid-Pigmente«; hervor.

25

Der Wasserbasislack kann mindestens ein Vernetzungsmittel enthalten, das die für die thermische Vernetzung notwendigen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen aufweist.

30 Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind Aminoplastharze, wie sie beispielsweise in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag,

1998, Seite 29, »Aminoharze«, dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff.,
5 den Patentschriften US 4 710 542 A 1 oder EP-B-0 245 700 A 1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden, Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in
10 der Patentschrift DE 196 52 813 A 1 beschrieben werden, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A 1, DE 22 14 650 B 1, DE 27 49 576 B 1, US 4,091,048 A 1 oder US 3,781,379 A 1 beschrieben werden, blockierte Polyisocyanate, wie sie beispielsweise in den Patentschriften US 4,444,954 A 1,
15 DE 196 17 086 A 1, DE 196 31 269 A 1, EP 0 004 571 A 1 oder EP 0 582 051 A 1 beschrieben werden, und/oder Tris(alkoxycarbonylamino)-triazine, wie sie in den Patentschriften US 4,939,213 A 1, US 5,084,541 A 1, US 5,288,865 A 1 oder EP 0 604 922 A 1 beschrieben werden.

20 Die Anwendung von Vernetzungsmitteln kann entfallen, wenn die in den Wasserbasislacken enthaltenen erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisate selbstvernetzende Eigenschaften haben oder physikalisch vernetzen.

Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Bestandteilen kann der
25 erfindungsgemäße Wasserbasislack übliche und bekannte Bindemittel und/oder Additive in wirksamen Mengen enthalten.

Beispiele üblicher und bekannter Bindemittel sind oligomere und polymere, thermisch härtbare, lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig
30 und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, insbesondere die in der Patentschrift DE 197 36 535 A 1 beschriebenen, Polyester,

insbesondere die in den Patentschriften DE 40 09 858 A 1 oder DE 44 37 535 A 1 beschriebenen, Alkyde, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester, Polyurethane und acrylierte Polyurethane, wie die in den
5 Patentschriften EP 0 521 928 A 1, EP 0 522 420 A 1, EP 0 522 419 A 1, EP 0 730 613 A 1 oder DE 44 37 535 A 1 beschriebenen, oder Polyharnstoffe oder mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 198 35 206.9 beschrieben werden.

10 Beispiele geeigneter Additive sind organische und anorganische Füllstoffe, thermisch härtbare Reaktiverdünner oder mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktivverdünner (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 491) , niedrig siedende organische Lösemittel und/oder
15 hochsiedende organische Lösemittel („lange Lösemittel“), UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, thermolabile radikalische Initiatoren, Photoinitiatoren, Katalysatoren für die Vernetzung, Entlüftungsmittel, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Netzmittel, Haftvermittler, Verlaufmittel, filmbildende Hilfsmittel, rheologiesteuernde Additive oder Flammenschutzmittel. Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive
20 werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch
25 Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Rührwerksmühlen, statischen Mischern, Zahnkranz-Dispergatoren oder Extruder nach den für die Herstellung der jeweiligen Wasserbasislacke geeigneten Verfahren.

30 Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Pigmente, Vernetzungsmittel und sonstigen Additive sowie die vorstehend beschriebenen

Methoden auch für die Herstellung der erfindungsgemäßen Klebstoffe und Dichtungsmassen angewandt werden.

Der Wasserbasislack ist hervorragend für die Herstellung farb- und/oder
5 effektgebender Mehrschichtlackierungen nach dem Naß-in-naß-Verfahren geeignet, bei dem eine Wasserbasislackschicht appliziert, getrocknet und mit einer Klarlackschicht überschichtet wird, wonach Wasserbasislackschicht um Klarlackschicht gemeinsam gehärtet werden. Bekanntermaßen wird dieses Verfahren bei der Kraftfahrzeugerstlackierung und -reparaturalackierung mit
10 Vorteil angewandt.

Darüber hinaus kommen aber die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe wegen ihrer besonders vorteilhaften Eigenschaften auch für die Beschichtung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, für die Lackierung von Möbeln,
15 Fenstern oder Türen und die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignen sie sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben
20 und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen oder elektrotechnische Bauteile wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe und Dichtungsmassen eignen sich hervorragend für die Herstellung von Klebschichten und Dichtungen, die auch
25 unter klimatisch extremen und/oder rasch wechselnden klimatischen Bedingungen auf Dauer von besonders hoher Klebkraft und Dichtungsvermögen sind.

Demzufolge weisen die auf den vorstehend aufgeführten technologischen Gebieten üblicherweise angewandten grundierten oder ungrundierten Substrate,
30 die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet, mit mindestens einer erfindungsgemäßen Klebschicht verklebt und/oder mit

mindestens einer erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet sind, bei einem besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil eine besonders lange Gebrauchsdauer auf, was sie wirtschaftlich besonders attraktiv macht.

5

Beispiele

Herstellbeispiel 1

10 Die Herstellung eines Polyesterpolyols

In einer für die Polyestersynthese geeigneten Anlage wurden 891,2 Gewichtsteile Pripol® 1013 (handelsübliche Dimerfettsäure), 292,8 Gewichtsteile Hexandiol-1,6, 360,3 Gewichtsteile Isophthalsäure und 250,7 Gewichtsteile Neopentylglykol
15 mit Xylol als Schleppmittel umgesetzt, bis eine Säurezahl <5 mg KOH/g erreicht war. Das Xylol wurde anschließend abdestilliert, und der Polyester wurde weiter reagieren gelassen, bis eine Säurezahl von 3 bis 4 mg KOH/g erreicht war. Der Polyester wurde auf 110°C abgekühlt und mit Methylethylketon auf einen Festkörpergehalt von 73 Gew.-% (theor.) angelöst. Das zahlenmittlere
20 Molekulargewicht lag bei 2.333 Dalton, das massenmittlere bei 4.912 Dalton.

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung eines thiolgruppenhaltigen Polyurethans

25

In einer für die Umsetzung von Isocyanaten geeigneten Anlage wurden 1.535,1 Gewichtsteile der Polyesterlösung gemäß Herstellbeispiel 1, 160 Gewichtsteile Dimethylolpropionsäure, 16 Gewichtsteile Neopentylglykol und 636 Gewichtsteile Tetramethylxylylidendiisocyanat bei 90°C miteinander umgesetzt,
30 bis der Isocyanatgehalt konstant war. Die resultierende

Polyurethanpräpolymerlösung wurde mit 413,9 Gewichtsteilen Methylethylketon auf einen Festkörpergehalt von 70 Gew.-% (theor.) verdünnt.

Das Polyurethanpräpolymer wurde in Lösung bei 90°C mit 14,4 Gewichtsteilen
5 Mercaptoethanol umgesetzt, so daß eine Polyurethanlösung eines
Festkörpergehalts von 70,4 Gew.-% (theor.) resultierte.

Herstellbeispiel 3

10 Die Herstellung einer wäßrigen Dispersion des Polyurethans gemäß
Herstellbeispiel 2

66,2 Gewichtsteile der Polyurethanlösung des Herstellbeispiels 2 wurden
mit 14,4 Gewichtsteilen Triethylamin neutralisiert. Die resultierenden
15 Lösung wurde bei 82°C in 920,1 Gewichtsteilen Wasser dispergiert.

Beispiel 1

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Primärdispersion

20

In einem üblichen und bekannten Polymerisationsgefäß, ausgestattet mit
Rührer, Rückflußkühler und zwei Zulaufgefäßen wurden 1.606,7
Gewichtsteile der Dispersion gemäß Herstellbeispiel 3 vorgelegt. Zu dieser
Vorlage wurden während 4 Stunden über das erste Zulaufgefäß eine
25 Monomermischung aus 80 Gewichtsteilen Hydroxypropylmethacrylat, 23
Gewichtsteilen n-Butylacrylat, 46 Gewichtsteilen Styrol, 46
Gewichtsteilen tert.-Butylcyclohexylacrylat und 34,5 Gewichtsteilen
Methylmethacrylat und während 4,5 Stunden über das zweite Zulaufgefäß
11,5 Gewichtsteile tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat zudosiert und bei 82°C
30 polymerisiert. Monomer- und Initiatorzulauf wurden gleichzeitig gestartet.
Nach der Beendigung des Initiatorzulaufs wurde während 1 Stunde

nachpolymerisiert. Die resultierende Primärdispersion wurde mit 383,2 Gewichtsteilen Wasser verdünnt. Ihr Festkörpergehalt (1 Stunde/130°C) lag bei 31,40 Gew.-%, ihre Säurezahl bei 25,8 mg KOH/g und ihr pH-Wert bei 7,9. Die Dispersion wurde auf Glas aufgegossen und lieferte nach der Trocknung und physikalischen Härtung glasklare Beschichtungen. Außerdem war sie hervorragend für die Herstellung von Wasserbasislacken geeignet.

Beispiel 2

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Sekundärdispersion

461 Gewichtsteile der Polyurethanlösung des Herstellbeispiels 2 wurden in dem vorstehend beschriebenen Polymerisationsgefäß vorgelegt und mit 110 Gewichtsteilen Methylisobutylketon verdünnt und auf 110°C erhitzt. Zu dieser Vorlage wurden während 4 Stunden über das erste Zulaufgefäß eine Monomermischung aus 54 Gewichtsteilen Hydroxypropylmethacrylat, 15 Gewichtsteilen n-Butylacrylat, 31 Gewichtsteilen Styrol, 31 Gewichtsteilen tert.-Butylcyclohexylacrylat und 23 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und während 4,5 Stunden über das zweite Zulaufgefäß 11,5 Gewichtsteile tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat in 15 Gewichtsteilen Methylisobutylketon zudosiert und bei 110°C polymerisiert. Monomer- und Initiatorzulauf wurden gleichzeitig gestartet. Nach der Beendigung des Initiatorzulaufs wurde während 1 Stunde nachpolymerisiert. Die resultierende Lösung des Ppropfmischpolymerisat wurde mit 25,8 Gewichtsteilen Triethylamin neutralisiert.

431,8 Gewichtsteile der Ppropfmischpolymerisatlösung wurden bei 80°C mit zuerst 282,8 und anschließend mit 428,8 Gewichtsteilen Wasser vermischt, wonach die resultierende Mischung fein dispergiert wurde. Die resultierende Sekundärdispersion wies einen Festkörpergehalt (1

Stunde/130°C) von 23 Gew.-%, eine Säurezahl von 32,7 mg KOH/g und einen pH-Wert von 8,5 auf. Sie war sehr gut für die Herstellung von Wasserbasislacken oder von wäßrigen Klebstoffen und Dichtungsmassen geeignet.

Pfropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis, ihre Herstellung und ihre Verwendung

Patentansprüche

5

1. Pfropfmischpolymerisat auf Polyurethanbasis, herstellbar, indem man in Lösung oder in einer wäßrigen Dispersion mindestens ein, im statistischen Mittel mindestens eine Thiolgruppe aufweisendes, hydrophobes oder hydrophiles Polyurethan mit mindestens einem olefinisch undgesättigten Monomer pfropfmischpolymerisiert.

10

2. Wäßrige Dispersion, enthaltend mindestens ein Pfropfmischpolymerisat auf Polyurethanbasis, herstellbar, indem man in einer wäßrigen Dispersion mindestens ein, im statistischen Mittel mindestens eine Thiolgruppe aufweisendes, hydrophobes oder hydrophiles Polyurethan mit mindestens einem olefinisch undgesättigten Monomer pfropfmischpolymerisiert oder indem man in Lösung mindestens ein, im statistischen Mittel mindestens eine Thiolgruppe aufweisendes, hydrophobes oder hydrophiles Polyurethan mit mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer pfropfmischpolymerisiert, wonach man die Lösung in einem wäßrigen Medium dispergiert.

15

20

3. Beschichtungsstoff, Klebstoff oder Dichtungsmasse, enthaltend mindestens ein Pfropfmischpolymerisat auf Polyurethanbasis, herstellbar, indem man in Lösung oder in einer wäßrigen Dispersion mindestens ein, im statistischen Mittel mindestens eine Thiolgruppe aufweisendes, hydrophobes oder hydrophiles Polyurethan mit mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer pfropfmischpolymerisiert, oder enthaltend eine wäßrige Dispersion dieses Pfropfmischpolymerisats.

25

30

4. Verfahren zur Herstellung eines Pfropfmischpolymerisats auf

Polyurethanbasis durch Pfropfmischpolymerisation mindestens eines hydrophilen oder hydrophoben Polyurethans mit mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer in Lösung oder in einer wäßrigen Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Polyurethan mit im statistischen Mittel mindestens einer Thiolgruppe verwendet.

5. Pfropfmischpolymerisat nach Anspruch 1, Dispersion nach Anspruch 2, Beschichtungsstoff, Klebstoff und Dichtungsmasse nach Anspruch 3 und Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan mindestens zwei Thiolgruppen enthält.

6. Pfropfmischpolymerisat nach Anspruch 1 oder 5, Dispersion nach Anspruch 2 oder 5, Beschichtungsstoff, Klebstoff und Dichtungsmasse nach Anspruch 3 oder 5 und Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan durch Umsetzung mindestens eines Polyurethanpräpolymeren mit mindestens einer freien Isocyanatgruppe mit mindestens einem Polythiol und/oder mindestens einer Verbindung mit mindestens einer Thiolgruppe und mindestens einer Hydroxylgruppe herstellbar ist.

7. Pfropfmischpolymerisat nach einem der Ansprüche 1, 5 oder 5, Dispersion nach einem der Ansprüche 2, 5 oder 6, Beschichtungsstoff, Klebstoff und Dichtungsmasse nach einem der Ansprüche 3, 5 oder 6 und Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polyurethan entweder

(f1) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen, insbesondere Ammoniumgruppen,

oder

(f2) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen, insbesondere Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen,

5

und/oder

(f3) nichtionische hydrophile Gruppen, insbesondere Poly(alkylenether)-Gruppen,

10

enthält.

8. Beschichtungsstoff, Klebstoff und Dichtungsmasse nach einem der Ansprüche 3 oder 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sind.

15

9. Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungsmassen, herstellbar mit Hilfe der Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen gemäß einem der Ansprüche 3 oder 5 bis 8.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. National Application No

PCT/EP 01/03933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/38 C08F299/06 C09D175/04 C09J175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08F C09D C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 465 070 A (MINNESOTA MINING & MFG) 8 January 1992 (1992-01-08) claims 1-9 page 3, line 38 - line 55 page 4, line 1 - page 5, line 9 page 5, line 12 - line 46 page 6, line 28 - line 41 page 7, line 13 - line 16 page 9, line 4 - page 11, line 51 examples 1-11	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 August 2001

Date of mailing of the international search report

24/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ehrenreich, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

b. National Application No

PCT/EP 01/03933

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0465070 A	08-01-1992	US 5134035 A	28-07-1992
		DE 69121330 D	19-09-1996
		DE 69121330 T	06-03-1997
		HK 1008034 A	30-04-1999
		JP 3045333 B	29-05-2000
		JP 4270719 A	28-09-1992
		JP 2000155928 A	06-06-2000
		KR 185675 B	15-05-1999
		US 5218072 A	08-06-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03933

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/38 C08F299/06 C09D175/04 C09J175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08F C09D C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 465 070 A (MINNESOTA MINING & MFG) 8. Januar 1992 (1992-01-08) Ansprüche 1-9 Seite 3, Zeile 38 - Zeile 55 Seite 4, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 9 Seite 5, Zeile 12 - Zeile 46 Seite 6, Zeile 28 - Zeile 41 Seite 7, Zeile 13 - Zeile 16 Seite 9, Zeile 4 - Seite 11, Zeile 51 Beispiele 1-11	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. August 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/08/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ehrenreich, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03933

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0465070 A	08-01-1992	US 5134035 A	28-07-1992
		DE 69121330 D	19-09-1996
		DE 69121330 T	06-03-1997
		HK 1008034 A	30-04-1999
		JP 3045333 B	29-05-2000
		JP 4270719 A	28-09-1992
		JP 2000155928 A	06-06-2000
		KR 185675 B	15-05-1999
		US 5218072 A	08-06-1993